

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-79788

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月23日

(51) Int.Cl.⁴

識別記号

F I

C 0 3 C 17/245

C 0 3 C 17/245

Z

G 0 2 B 1/10

G 0 2 B 1/10

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平9-233689

(22) 出願日

平成9年(1997) 8月29日

(71) 出願人 000002200

セントラル硝子株式会社

山口県宇部市大字沖宇部5253番地

(72) 発明者 井上 元春

三重県松阪市大口町1510 セントラル硝子
株式会社生産技術研究所

(72) 発明者 早稲田 隆太

三重県松阪市大口町1510 セントラル硝子
株式会社生産技術研究所

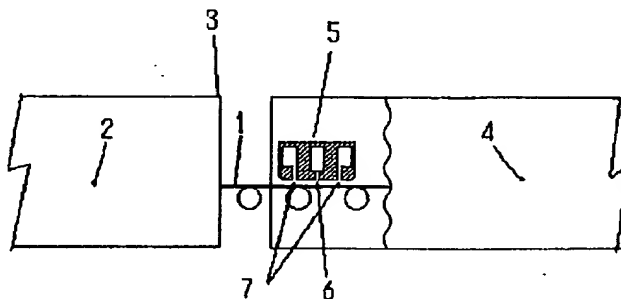
(74) 代理人 弁理士 西 義之

(54) 【発明の名称】 被膜形成ガラスおよびその製法

(57) 【要約】

【課題】 ガラス基板表面に、その透明性、平坦性、平滑性を失うことなく、光触媒作用を有し、熱線反射性その他光学的、物理的特性を併せもつ酸化チタン被膜を形成したガラスを得る。

【解決手段】 少なくとも片面に1以上の被膜形成をしたガラス板であって、その最上層に、CVD法により膜付けされた酸化チタン被膜を有し、該酸化チタン被膜が、常法により測定したX線(Cu $k\alpha$ 線)回折において、少なくとも結晶面間隔d値が3.5Å、1.9Åに夫々回折ピークを有し、d値1.9Åの回折強度、すなわちピーク高さが3.5Åの回折強度の1/10以上であって、光のエネルギーにより酸化還元作用を発現するところの光触媒作用を有する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも片面に 1 以上の被膜形成をしたガラス板であって、その最上層に、CVD 法により膜付けされた酸化チタン被膜を有し、該酸化チタン被膜が、常法により測定した X 線 (Cu $k\alpha$ 線) 回折において、結晶面間隔 d 値が 3.5 Å、1.9 Å の少なくとも 2 カ所に夫々回折ピークを有し、 d 値 1.9 Å のピーク高さで示す回折強度が 3.5 Å の回折強度の 1/10 以上であって、光エネルギーにより酸化還元作用を発現するところの光触媒作用を有することを特徴とする被膜形成ガラス。

【請求項 2】 結晶面間隔 d 値において、1.7 Å、1.5 Å に回折ピークを有することを特徴とする請求項 1 記載の被膜形成ガラス。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 記載の被膜形成ガラスを製造する方法において、チタンの有機化合物蒸気、窒素ガス、および酸素ガスとを少なくとも含む反応性ガスを混合調製し、ガラス板製造過程における、連続して流れるガラスリボンに前記反応性ガスを吹付け、分解、成膜せしめ、酸化チタン被膜を形成させることを特徴とする被膜形成ガラスの製法。

【請求項 4】 常圧 CVD 法において、反応性ガスが、チタン化合物を 0.1 ~ 10 kPa、酸素を 3 ~ 40 kPa、かつ水蒸気を 0.1 kPa 以下の分圧で含むことを特徴とする請求項 3 記載の被膜形成ガラスの製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はガラス、特にソーダ石灰系ガラスに特定の酸化チタン被膜を形成してなる被膜形成ガラス、および該被膜形成ガラスの製造方法に関する。

【0002】

【従来技術および解決すべき課題】 酸化チタン被膜は、その高屈折率、高硬度、耐熱性、耐薬品性等の諸特性を利用して、ガラス、セラミック、樹脂などの素材における熱線等の反射性被覆、耐擦傷性被覆、耐熱性被覆、耐候・耐薬品性被覆材料として広く活用され、更に近年、光のエネルギーを化学的エネルギーに変えて酸化還元作用を発現するいわゆる光触媒作用〔触媒 (TiO₂ 半導体) が、高エネルギー光 (紫外線) で励起されて、電子-正孔対が生じ、これら電子 (e⁻)、正孔 (h⁺) が、その表面の吸着、付着物質を酸化還元し、例えば有機物質は分解、酸化され除去される〕を利用した抗菌タイルなどへの活用が注目されている。

【0003】 単に酸化チタン被膜を基板に成膜する方法としては、チタン化合物溶液を基板にスプレーし、その熱分解により成膜するスプレー法、チタニアゾル含有溶液を基板に塗布し、加熱成膜するゾルゲル法、チタンの有機化合物蒸気を吹付けるとともに熱分解させて基板に成膜する CVD 法 (常圧法、減圧法、熱 CVD 法、プラズマ CVD 法等) などがあり、それら方法が適宜採用されてい

る。

【0004】 加熱されたガラス基体表面に、酸化チタンを前記スプレー法で被覆する方法に関しては、特公平 1-30771 号公報「熱線反射ガラスの製造法」、および特公昭 57-47137 号公報「熱線反射ガラスの製造方法」に、チタンアルコキシ・キレート化合物を用いてスプレーすることが開示されている。該チタンアルコキシ・キレート化合物をスプレー法により成膜すると、強固な被膜は得られる反面、被膜生成速度が遅く、生産性が低い。更にスプレー法により生じさせた酸化チタン被膜には光触媒作用が殆どない。

【0005】 基体表面に光触媒作用を有する酸化チタン被膜を形成させることに関しては、特開平 9-59041 号公報「光触媒を含有する防曇性コーティング組成物」において、シリコンの前駆体または無定型シリカの前駆体と、酸化チタン等の光触媒の粒子を混合したものを基板に塗布して成膜し、光により励起された光触媒の作用により親水性を呈し、従って曇り防止することが開示されている。このように担体が存在すると、相対的に酸化チタン濃度が低くなるので、光触媒作用を発揮させるうえでは充分とはいえない。

【0006】 特開平 9-920 号公報「光高透過性酸化チタン光触媒およびその製造方法」には、結晶が配向した酸化チタン膜 (アナターゼ型で (101)、(200)、(211) 面以外の結晶面に X 線回折強度がないこと)、該酸化チタン膜をガラス等の基材に施すこと、チタン化合物溶液を、基材上にスプレー法等により施すとともに、その熱分解により酸化チタン膜を成膜することが開示されている。概してこの方法では結晶化が不十分で、所望の光触媒作用を得難いものと推察される。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、前記従来技術の不具合を解消し、建築や交通機関の窓及び鏡等の家具素材などに広く使われているソーダ石灰ガラスを基板とし、ガラスの透明性、平坦性、平滑性を失うことなく表面に酸化チタン被膜を形成するもので、高い生産性と低い生産コストで光触媒作用を有し、熱線反射性その他光学的、物理的特性を併せもつ被膜形成ガラスおよびその製法を提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明は被膜形成ガラスに関し、少なくとも片面に 1 以上の被膜形成をしたガラス板であって、その最上層に、CVD 法により膜付けされた酸化チタン被膜を有し、該酸化チタン被膜が、常法により測定した X 線 (Cu $k\alpha$ 線) 回折において、結晶面間隔 d 値が 3.5 Å、1.9 Å の少なくとも 2 カ所に夫々回折ピークを有し、 d 値 1.9 Å のピーク高さで示す回折強度が 3.5 Å の回折強度の 1/10 以上であって、光エネルギーにより酸化還元作用を発現するところの光触媒作用を有するものである。より好ましくは、上記に加え、結晶

面間隔 d 値において、1.7Å、1.5Å に回折ピークを有するものがよい。

【0009】また、本発明は上述の被膜形成ガラスの製法に関し、チタンの有機化合物蒸気、窒素ガス、および酸素ガスとを少なくとも含む反応性ガスを混合調製し、ガラス板製造過程における、連続して流れるガラスリボンに前記反応性ガスを吹付け、分解、成膜せしめ、酸化チタン被膜を形成させることからなる。

【0010】上記においてより好適には、常圧CVD法において、反応性ガスが、チタン化合物を0.1～10kPa、酸素を3～40kPa、かつ水蒸気を0.1kPa以下の分圧で含むのがよい。

【0011】なお、X線回折において、出力数十kVないし50～60kV、100～数百mA程度のX線（CuK α 線）を用い、操作速度数度/10°/分、発散スリット、散乱スリットを1/2°前後として測定することは、ごく一般的に行われる常法である。

【0012】

【発明の実施の形態】ソーダ石灰系の板ガラス、例えばフロート法製板によるところの板ガラス（フロートガラス）は、その製造工程で、チタンの有機化合物蒸気を含む反応性ガスを用い、CVD法（特に常圧CVD法）により酸化チタン膜を膜付けすれば、ガラス本来の透明性、平滑性が失われることなく成膜が可能である。然しこの場合でも750℃以上の温度ではガラスは僅かな力で変形し、膜面との形状差が生じやすく、膜にひび割れやシワが生じやすくなるため成膜工程は750℃以下で行うのが望ましい。更にフロートラインでは錫バス内に配したトップロールの近傍に力が集中するため、最終トップロールから少なくとも5m以上下流の領域が望ましい。

【0013】なお、常圧CVD法において、前記反応性ガスが、チタン有機化合物を0.1～10kPa、より好ましくは1～5kPa、酸素を3～40kPaより好ましくは10～36kPaにおいて光触媒活性に富み、膜の強度も良好なアナターゼの膜を得ることができる。なお、酸素は酸化性雰囲気を与え、酸化チタンを良好に生成するうえで前記範囲内の高濃度寄りであるほうが望ましいが、余りに高濃度であると、引火し易く、火災の危険性も増大するので、前記、より好ましい範囲内に留めるべきである。また、水蒸気は、チタン有機化合物を縮重合し、熱分解を困難とし、またノズル部への導入過程でもスケールを生じ易いので、0.1kPa以下の分圧とするのが好ましく、より望ましくは0.01kPa以下とするものである。

【0014】フロートガラスの製造工程でガラス表面に酸化チタンを成膜する別の方法としてはスプレー法もあるが、先述したように明確な光触媒作用は確認されない。それに対し、反応性ガスの調製下、特定温度条件下でCVD法によって成膜した酸化チタンには、著しい光触媒作用が確認された。

【0015】なお、成膜時のガラス基板温度は300℃以

下でも水蒸気などのチタン化合物の分解を促進する成分と共に酸化チタンの被膜を形成させることは可能であるが、成膜装置にスケールが付着し易く30分以上の連続した成膜は困難であり、被膜と基板との付着力が弱く、且つX線回折パターンも不明瞭で、光触媒作用が発現されない。従って基板温度は水蒸気を必要とせずに酸化チタンを成膜できる温度として、少なくとも300℃以上、望ましくは350℃以上とするのがよい。

【0016】光触媒作用を十分に発現させる為には、酸化チタン被膜が後述実施例-1に示す通常の条件のCu K α 線を用いたX線回折によって、結晶面間隔 d 値が3.5Å、1.9Å（回折角 2θ が夫々25°、48°）の少なくとも2カ所に回折ピークが確認できる必要があることが判った。この d 値1.9Å（ 2θ が48°）と3.5Å（ 2θ が25°）の回折線の強度（ピーク高さ）比が光触媒作用の発現のうえで重要で、 d 値が1.9Å（48°）の回折線の強度（ピーク高さ）が、 d 値が3.5Å（25°）の回折線の強度（ピーク高さ）に対し1/10以上であるとき、顕著な光触媒作用が認められる。さらには、 d 値1.7Å（ 2θ が55°）と1.5Å（ 2θ が63°）が確認できることがより好ましい。

【0017】上記回折線強度比と光触媒作用との関係は、多分に被膜の結晶性によるものと推察される。すなわちアナターゼ微結晶ゾルを塗布した後加熱焼成する方法では配向性は生じ難いと考えられるにも拘わらず、一般に3.5Åの面間隔から生じる回折線のみが観測され、（101）（ d 値において3.5Å）以外の方位に関しては結晶性が不完全であると認められるが、このような場合には光触媒作用が乏しいのに対し、本発明の如きX線回折パターンを示すものは前記（101）方向と（200）（ d 値において1.9Å）方向との結晶性にバランスが保たれることにより光触媒作用が強いといえる。

【0018】なお、ガラスと酸化チタン被膜の間に中間屈折率の透明膜（例えば酸化アルミニウム等）を介在させ、酸化チタン被膜の表面反射に対し、中間屈折率膜の反射光が干渉により打ち消し合うように屈折率、膜厚を設定すれば、反射率、刺激純度を抑えるうえで効果がある。

【0019】

【実施例】

【実施例-1】図1の概略側面図に示すように、厚さ3mm、幅3.6mのガラスが毎分8mの速度で連続的に流れているフロートガラス製造設備1で、錫バス2の出口仕切壁3から1.5m下流側の徐冷窯4内でその入り口付近に、CVD成膜ノズル5をガラス面上15mmの高さにセットした。この位置でのガラス表面温度は輻射温度計で測定して570～580℃であった。

【0020】成膜ノズルはステンレス製で、部材の中には180℃の熱媒体オイルが常時流れ、ノズルのガラスに面する下面の表面温度を200℃～220℃に制御してあ

る。ノズルは流れ方向に左右対称で、中央に反応性ガスの吹出しスリット 6、その両側に排気スリット 7 がガラスの進行方向に直角に設けてある。スリットのガラス幅方向の長さは何れも 3.2m、両排気スリットの間隔は 600mm で、この間を成膜域と見なすことができる。

【0021】チタニウムテトライソプロポキシドを 100℃に予熱し、180℃に予熱した毎分 200nL の窒素をアトマイズガスとして 2 重構造の密封ステンレス容器の中に毎分 240g スプレーした。ステンレス容器の二重壁の間には 180℃の熱媒体オイルが満たされ、スプレーされたチタン化合物は全量蒸気となって容器の出口側配管から導き出された。

【0022】得られた蒸気は 180℃に予熱した毎分 300nL の空気と混合した後、180℃を保ったまま CVD 成膜ノズル 5 の吹出しスリット 6 に送られ、ガラス上に吹付けられ、常圧 CVD、熱分解法により成膜せしめた。このとき用いた窒素と空気は共に露点 -60℃であった。又各成分の分圧は計算上、酸素約 12kPa、チタン化合物約 4kPa、水分 0.001kPa である。

【0023】得られたガラスの被膜面の分光反射率から光学理論に基づいて屈折率と膜厚を求めるとそれぞれ、 $n=2.38$ 、 $D=135\text{nm}$ であった。また X 線回折装置で $\text{CuK}\alpha$ 線、出力 50kV、200mA の X 線を用い、入射角 2° ~、操作速度 $5^\circ/\text{分}$ 、発散スリット $1/2^\circ$ 、散乱スリット $1/2^\circ$ で測定した結果、図 2〔A〕に示すように、面間隔 d 値において、夫々 3.5Å、1.9Å、1.7Å、1.5Å（回折角 2θ が夫々 25° 、 48° 、 55° 、 63° ）の位置にピーク高さ比 8 : 2 : 1 : 1 で回折線が確認できた。

【0024】なお、別に、ガラス基板にアナターゼ結晶粉末を糊剤を介して塗着したものについての X 線回折パターン〔参考例〕は図 3 に示されるとおりであり、それと対比すれば、前記回折線ピークは、夫々アナターゼ型結晶の夫々 (101)、(200)、(211)、(204) 面による回折線と想定される。

【0025】このガラスを、JIS R 3221 に基づいて、テーパー試験器で 200 回摩耗し、前後の透過率変化を測定したところ約 3.2% と、十分な付着強度があることが確認された。

【0026】また、このガラス $100 \times 100\text{mm}$ をオレイン酸（試薬）の中に浸漬し、 $1.2\text{mm}/\text{sec.}$ の速度で引上げ、酸化チタン被膜上に含浸させた。この表面に水を滴下し、水滴の付着状況を撮影記録し、接触角を計測したところ、水の接触角は約 30° であった。この表面に紫外線ランプで $0.5\text{mW}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射し、3 時間後再び接触角を測ると 8° に低下し、オレイン酸が分解され表面が親水性になったことが確認された。このガラスの光学特性は被膜面側可視光線反射率 35%、主波長 440nm、刺激純度 21% であり、透過率 62% であった。

【0027】又以下の計算で求めた酸化チタンの成膜速

度は、

膜厚 $135\text{nm} \times$ 基板搬送速度 $8\text{m}/\text{min.} \div$ 成膜長さ 600mm
 $= 1.8\mu\text{m}/\text{min.}$

であり、以下の計算で求めた成膜効率は、

膜厚 $135\text{nm} \times$ 成膜面積 $(3.2\text{m} \times 8\text{m})/\text{min.} \times \text{TiO}_2$ (アナターゼ) 密度 $3.84 \div 1000 \div \text{TiO}_2$ 分子量 $80 \div$ (供給量 $240\text{g}/\text{min.} \div \text{Ti}$ アルキシル 分子量 284) = 19.6%

であった。

【0028】〔実施例-2〕実施例-1 のチタニウムテトライソプロポキシドの供給量を毎分 100g とし、ノズルの位置を錫バス 2 の出口仕切壁 3 から 40mm 下流とした。この位置でのガラス基板の温度は $390 \sim 400^\circ\text{C}$ であった。この時の反応ガス中のチタン化合物の分圧は計算上 1.3kPa であり、酸素 12kPa、水分 0.001kPa である。

【0029】得られたガラスの被膜面反射から、膜の屈折率 $n=2.35$ 、膜厚 $D=45\text{nm}$ であり、可視光線反射率 30%、主波長 440nm、刺激純度 15% であった。被膜の X 線回折を実施例-1 同様に測定すると、図 2〔B〕に示すように、結晶面間隔 d 値が夫々 3.5Å、1.9Å（回折角 2θ が夫々 25° 、 48° ）の回折線が、各ピーク高さ比 10 : 3 で確認できた。

【0030】この時の成膜速度は $0.6\mu\text{m}/\text{min.}$ 、成膜効率は 15.7% であった。又このガラスの光活性を実施例-1 と同じ方法で調べると、紫外線照射 10 時間後の接触角は 16° であった。このサンプルにも光触媒作用があることが確認できた。

【0031】〔実施例-3〕実施例-1 の CVD ノズルの錫バス側に隣接させてもう一基の同様な CVD ノズルを同様な状態でセットした。

【0032】アルミニウムアセチルアセトナート（日本化学産業（株）製、ナーセムアルミ）を、毎分 280g を粉体定量供給装置によって 700nL/分の空気と共に内径 6mm のステンレス配管で輸送した。配管は途中 12m の範囲で螺旋状に巻いて 220°C の熱媒体オイルバスの中に浸漬しており、オイルバスを抜けた流体は 220°C アルミニウム化合物の蒸気と空気の混合気体となっており、これを新たに設けた CVD ノズルの吹き出しスリットに送った。

【0033】この状態で得られたガラスの被膜面側反射率は 9.5%、膜の屈折率 $n=1.61$ 、膜厚 $D=67\text{nm}$ であった。膜面からは X 線回折線は確認できなかったが、オージェ分析の結果約 70nm の酸化アルミニウム層が確認できた。

【0034】次に隣接するノズルで同時に実施例-2 同様の成膜を行った。得られたガラスの可視光線反射率は 14%、主波長 500nm、刺激純度 3.5% であった。中間屈折率膜である酸化アルミニウム下地膜の効果で反射光が中性で反射率の低いガラスが得られた。

【0035】この被膜の X 線回折結果は実施例-2 と殆ど一致していた。このガラスの光触媒機能を実施例-1

と同様な方法で調べると、紫外線照射 3 時間後の接触角は 3° 、10 時間後には 1° と親水性が向上し、強い光触媒作用があることが確認された。

【0036】〔実施例-4〕実施例 1 において、チタン化合物（チタニウムテトライソプロポキシド）の蒸発装置の出口で蒸気を含むキャリアーガスと混合する空気を、酸素 150nL、空気 150nL の混合ガスに置き換えて成膜した。この時の各成分の分圧は計算上、酸素約 36kPa、チタン化合物約 4kPa、水約 0.001kPa である。

【0037】得られたガラスの被膜面の分光反射率から光学理論に基づいて屈折率と膜厚を求めるとそれぞれ、 $n=2.38$ 、 $D=140\text{nm}$ であった。また X 線回折装置で実施例-1 と同様に測定した結果、面間隔 d 値において、夫々 3.5Å、1.9Å、1.6Å、1.4Å（回折角 2θ が夫々 25° 、 48° 、 55° 、 63° ）の位置にピーク高さ比 8 : 3 : 1 : 1 で回折線が確認できた。

【0038】このガラスを、JIS R 3221 に基づいて、テーパー試験器で 200 回摩耗し、前後の透過率変化を測定したところ約 3.0% と、十分な付着強度があることが確認された。

【0039】また、このガラス 100×100mm 口をオレイン酸（試薬）の中に浸漬し、実施例-1 と同様に接触角を計測したところ、紫外線ランプで $0.5\text{mW}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射し、10 時間後再び接触角を測ると 3° に低下し、オレイン酸が分解され表面が親水性になったことが確認された。

【0040】このガラスの光学特性は被膜面側可視光線反射率 35%、主波長 440nm、刺激純度 21% であり、透過率 62% で実施例-1 とほぼ同様であった。

【0041】〔実施例-5〕実施例-1 のチタン化合物（チタニウムテトライソプロポキシド）の供給量を毎分 40g とし、チタン化合物の蒸発装置の出口で混合する 300nL の空気と一緒に露点 -30°C の窒素 1000nL を混合した。この時の反応ガス中のチタン化合物の分圧は計算上約 0.25kPa であり、酸素 4kPa、水分 0.04kPa である。

【0042】得られたガラスの被膜面の分光反射率から、膜の屈折率 $n=2.37$ 、膜厚 $D=20\text{nm}$ であり、可視光線反射率 18%、主波長 430nm、刺激純度 19% であった。被膜の X 線回折を実施例-1 と同様に測定すると、結晶面間隔 d 値が夫々 3.5Å、1.9Å（回折角 2θ が夫々 25° 、 48° ）の回折線が、各高さ比 9 : 1 で確認できた。

【0043】このときの成膜速度は $0.27\mu\text{m}/\text{min.}$ 、成膜効率は 17.4% であった。またこのガラスの光活性を実施例-1 と同じ方法で調べると、紫外線照射 10 時間後の接触角は 10° であり、サンプルにも光触媒作用があることが確認できた。

【0044】〔比較例-1〕フロートガラス製造設備の錫バス出口仕切壁から 70m 下流の徐冷窯の下流部に実施例-1 と同様の CVD ノズルをセットし、実施例-2 と同様の条件で、但し水分圧は 0.5kPa となるように水蒸気を

添加しながら成膜を行った。この位置のガラス表面温度は 260°C であった。

【0045】得られたガラスの被膜面の分光反射率から、膜の屈折率 $n=2.28$ であり、膜厚 $D=20\text{nm}$ であった。被膜強度を JIS R 3221 に基づきテーパー試験を行ったところ、40 回転で被膜が殆ど剥離し、十分な付着強度がないことが分かった。

【0046】また X 線回折の結果では、図 2〔C〕に示すように、結晶面間隔 d 値が 3.5Å（回折角 $2\theta=25^{\circ}$ ）の線は辛うじて確認できたが、面間隔 d 値が 1.9Å（回折角 2θ が 48° ）、およびその他の回折線は確認できなかった。

【0047】このガラスの光触媒機能を実施例-1 と同様な方法で調べると、紫外線照射 10 時間後の接触角は 31° で、光触媒作用は非常に弱いことが確認された。この被膜は温度不足のため緻密性が不足しているため屈折率が低く、結晶性も不十分で十分な光触媒作用を発現しないことが判った。

【0048】また、成膜装置には水酸基を含む酸化チタンのスケールが堆積し、その影響で成膜開始 30 分後には被膜面に基板の移送方向と並行に無数の膜厚むらが筋となって発生した。

【0049】〔比較例-2〕実施例-1 において、チタン化合物をチタニウムテトラエトキシドとし、その供給量を 300g/分、窒素 200nL/分、空気 20nL/分として成膜実験を行った。

【0050】この時各成分の分圧は酸素 1.8kPa、チタン化合物 13kPa、水分 0.001kPa である。分光反射率からは膜の屈折率 $n=2.51$ 、膜厚 $D=42\text{nm}$ であった。

【0051】X 線回折によって、アナターゼ型結晶の回折線は、結晶面間隔 D 値 = 3.5Å だけが確認できたが、1.9Å、その他のピークは確認できなかった。このガラスを実施例-1 と同様に光触媒作用を観察すると、紫外線照射 10 時間後の接触角は 29° と、殆ど光触媒作用は確認されなかった。

【0052】以上のことからチタン化合物蒸気の分圧が高く、酸素分圧が低すぎると、結晶性が不完全で、光触媒として十分な機能を発揮できないことが判った。なお、チタン化合物においてもエトキシドはイソプロポキシドに比べ光触媒作用の発現が充分でない模様である。

【0053】〔比較例-3〕実施例-1 の製板条件と成膜位置で、チタニウム・ジイソプロポキシ・ビスアセチルアセトナート（日本曹達（株）製 T-50）の 20wt% 塩化メチレン溶液、毎分 2500g をガラスに向けてスプレーし、その熱分解により酸化チタン膜を成膜した。具体的にはスプレー装置により、液圧 $90\text{kg}/\text{cm}^2$ にてガラス面上 250mm の高さからスプレーしながら、ノズルを 2m/sec. の速度でガラスの進行と直角の方向に 2.5m 幅で往復走行させながらスプレーし、スプレーの周囲はチャンバーで囲み、ここから $15,000\text{nm}^3$ の排気を行った。

【0054】得られたガラスは、分光反射率から膜の屈折率 $n=2.29$ 、膜厚 $D=42\text{nm}$ で、実施例-1と同様なX線回折の結果、結晶面間隔 d 値が 3.5\AA 、 1.9\AA （回折角 2θ が夫々 25° 、 48° ）以外の回折線は確認できず、 d 値 3.5\AA の回折線の高さは d 値 1.9\AA の回折線の高さの12倍であった。

【0055】被膜強度をJIS R 3221に基づきテーバー試験を行ったところ、200回転後の透過率変化は6.8%で、被膜強度において不充分であることが判った。又このガラスには実施例に示すような光触媒作用は確認されなかつた。

【0056】以上のことからスプレー法によって得られた酸化チタン被膜は結晶性がCVD法で得た被膜に比べ低く、光触媒活性も発現し難いことが明らかである。

【0057】

【発明の効果】本発明によれば、きわめて光触媒作用に

優れた被膜形成ガラスであり、その製法も容易、高効率、かつ低コストで製造できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】一成膜手段を示した概略断面図である。

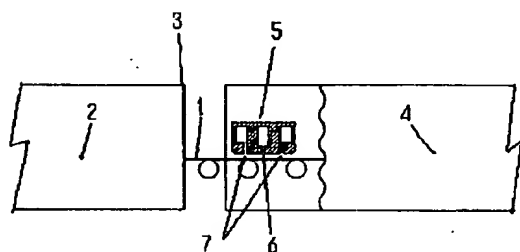
【図2】〔A〕～〔C〕は、一部実施例、比較例におけるX線回折パターンを示すグラフであり、横軸は 2θ （ $^\circ$ ）、縦軸はX線回折強度（I）をあらわす。

【図3】参考例としてのアナターゼのX線回折パターンを示す図2同様のグラフである。

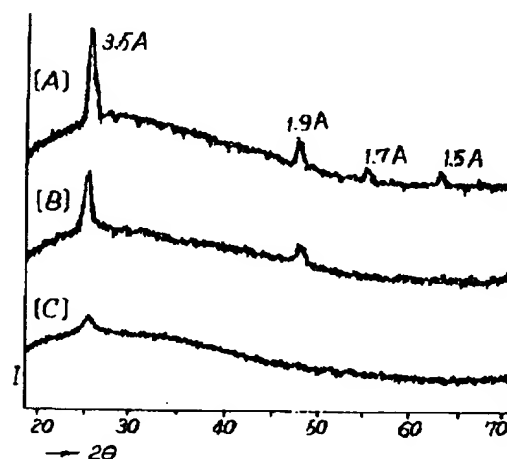
【符号の説明】

- 1 フロートガラス製造設備
- 2 錫バス
- 4 徐冷窯
- 5 CVD成膜ノズル
- 6 吹出しスリット

【図1】



【図2】



【図3】

